Versuche zur Darstellung kristalliner Harze, Lacke oder Gläser

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Charlotte Kuhrmann
aus Roßlau-Anhalt.

1926

Referent:
Geheimrat Prof. Dr. D. Vorländer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Halle auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Professor Dr. Vorländer ausgeführt.

Auch an dieser Stelle spreche ich Herrn Geheimrat Professor Dr. Vorländer für die liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichen Dank aus.

Lebenslauf.

Am 12. 8. 1893 bin ich, Charlotte Kuhrmann, in Roßlau-Anhalt als Tochter des Kaufmanns Karl Kuhrmann und seiner Frau Else, geb. Tetzner geboren. Während der üblichen Schulzeit besuchte ich die Herzogl. Antoinettenschule (höhere Töchterschule) in Dessau. Im Sommer 1917 erfolgte, nach vorangegangener praktischer Tätigkeit, meine Einberufung zum Roten Kreuz, bei welchem ich bis zum Schluß des Krieges als Laborantin tätig war. Nach dem Kriege bereitete ich mich zum Abiturientenexamen vor, indem ich zuerst in Dessau an den Kursen des Mädchen-Realgymnasiums, dann in Leipzig an denen der Vorbereitungsanstalt von Dr. Schuster teilnahm. Im September 1920 erlangte ich dann in Leipzig an der Oberrealschule-Nord das Reifezeugnis und begann im W. S. 1920 in Leipzig mein Chemie-Studium. Im Januar 1923 legte ich dort den anorganischen, und im Juli 1924 in Halle, wohin ich im S. S. 23 übergesiedelt war, den organischen Teil des Verbandsexamens ab und beendete mein Studium im S. S. 1926.

Inhaltsverzeichnis

A. Theoretischer Teil*)

Uebersicht über Zweck und Resultate der Versuche

B. Experimenteller Teil

Seite

I. Versuche mit p-Phenetolazo-salicylsäure 7
II. „ „ p-Phenetolazo-salicylsäureäthylester 9
III. „ „ p-Phenetolazo-salicylaldehyd 11
a) p-Phenetolazo-salicylaldehyd und Derivate 11
b) 4-p-Phenetolazo-1-methoxy-2-benzaldehyd und Derivate . 14
c) p-Phenetolazo-salicylaldehyd-acetat und Derivate . . . 15
d) p-Phenetolazo-salicylaldehyd-benzoat und Derivate . . 16
e) p-Phenetolazo-salicylaldehyd-anisoat und Derivate . . . 18
f) p-Phenetolazo-salicylaldehyd-carbobutoxy-p-oxybenzaldehyd 22
g) Benzidindisazo-salicylaldehyd und Derivate 22
IV. Versuche mit p-Phenetolazo-salol 24
V. „ „ p-Phenetolazo-alphol 26
VI. „ „ p-Phenetolazo-betol 27
VII. „ „ p-Phenetolazo-m-oxybenzoesäure und Aldehyd . 28
VIII. „ „ p-Phenetolazo-α- und β-naphtol 29
IX. „ „ Benzolazo / p-Anisolazo- / p-Phenetolazo- } α-naphtylamin 30
X. „ „ p-Phenetolazo-guajakol 43
XI. „ „ a) p-Phenetolazo-mono- und disazo-resorcin . . 45
b) p-Phenetolazo-resorcin-mono-methyl- und Aethyläther 46
XII.*) „ „ Anisylhydro-resorcin
XIII.*) „ „ Diarylidenverbindungen des Benzidins, o-Dianisidins, o-Tolidins

*) ist in diesem Teildruck fortgefallen.

A. Theoretischer Teil*)

B. Experimenteller Teil**)

I.

Versuche mit p-Phenetolazo-salicylsäure[1])

Um die schon von Wolferts dargestellte Säure zu erhalten, wurde eine Lösung von 17,5 gr salzsaurem p-Phenetidin in ca 200 ccm Wasser, das mit 7,5 ccm konz. HCl versetzt war, bei 0° mit 100 ccm n-Na NO_2 diazotiert; das Diazoniumsalz mit 13,8 gr Salicylsäure, die in 100 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und eiskalt war, gekuppelt und mit verd. Essigsäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt. Die Ausbeute war fast quantitativ. Die p-Phenetolazo-salicylsäure ist mit rotbrauner Farbe in Alkali und konz. H_2SO_4 löslich, auch etwas in Wasser. Von org. Lösungsmitteln ist Benzol schon ohne Erwärmung wirksam. Durch Lösen in Alkohol und Hinzufügen von heißem Wasser bis zur Trübung krist. gelbbraune Täfelchen aus, die bei 208° korr.[2]) schmelzen. Die Schmelze bleibt ein amorpher Lack zäher Beschaffenheit, welcher nur durch Impfen und leises Anwärmen wieder kristallisiert.

Analyse; 0,1065 gr Substanz gaben 0,0476 gr H_2O und 0,2440 gr CO_2.

0,1862 gr Substanz gaben bei T = 15,0° C, B = 758,5 mm, V = 15,9 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
C = 62,94%	62,76%
H = 4,90%	5,00%
N = 9,79%	10,10%

*) ist in diesem Teildruck fortgefallen.

**) Die letzten Abschnitte (vgl. Inhaltsverzeichnis) sind in diesem Teildruck fortgefallen.

[1]) E. Wolferts. Diss. Halle 1909.

[2]) Sämtliche Temperaturmessungen wurden mit Hilfe eines gegen Eichsubstanzen geeichten Thermometers durchgeführt.

Acetat der p-Phenetolazo-salicylsäure[3])

Etwa 1 Teil p-Phenetolazo-salicylsäure wird mit 1 Teil frisch dest. Essigsäureanhydrid und wenig wasserfreiem Natriumacetat 1—2 Std. am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird vorsichtig, da es sonst leicht verseift wird, mit wenig Wasser behandelt; nach Ausstreichen auf einem Tonteller mit Benzol (zur Entfernung nicht umgesetzter Säure), ausgekocht und aus viel Alkohol umkristallisiert. Es ist fast unlöslich in Benzol, dagegen in Eisessig sehr leicht, in Alkali mit brauner, in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. Die gelben, doppelbrechenden Kristallblättchen schmelzen bei 287° korr. amorph auf und erstarren durch Anwärmen krist. fest.

Benzoat der p-Phenetolazo-salicylsäure[3])

Es wurde 1 Mol p-Phenetolazo-salicylsäure in Benzol gelöst, mit 1 Mol Benzoylchloryd und 2 Mol Pyridin versetzt und 15 Min. lang am Rückflußkühler bei Siedetemperatur erhalten. Der nach dem Erkalten in mäßiger Ausbeute entstandene Kristallbrei wurde mit heißem Wasser (Benzoesäure!) ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert, wobei sich orange-gelbe Prismen bildeten, die gegen 160° sintern und bei 164,5° korr. schmelzen.

Das Produkt ist mit braunroter Farbe in Alkali und konz. $H_2 SO_4$ löslich.

Die mikroskopische Beobachtung ließ keine fl. kr. Eigenschaften erkennen. Die amorphe Schmelze der doppelbrechenden Täfelchen unterkühlt zu einem spröden Lack, der durch Impfen und Anheizen nicht wieder kristallisiert. Das von Wolferts dargestellte Präparat mit einem Sm. P. von 207° zeigt jedoch alle Eigenschaften der p-Phenetolazo-salicylsäure, und es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß Wolferts das Benzoat nicht erhalten hat, sondern zum Ausgangsmaterial zurückgekommen ist. Sein als Benzoat angegebener Körper ist identisch mit p-Phenetolazo-salicylsäure, die den Sm. P. von 208° hat.

Das *Anisoat der p-Phenetolazo-salicylsäure*

läßt sich nach der beim Benzoat angegebenen Darstellungsweise gewinnen, indem zur Benzol-Pyridinlö-

[3]) E. Wolferts, loc. cit.

sung der Säure Anissäurechlorid im molekularen Verhältnis gegeben und am Rückflußkühler 1/4 Stunde gekocht wird. Nach und nach kommt beim Erkalten ein Niederschlag heraus, der nach Behandlung mit Sodalösung (Anissäure!) und durch Umkristallisieren aus einem Alkohol-Toluol-Benzol-Gemisch kurze, gelbe Nadeln ergibt. Ausbeute ca. 50% der Theorie.

In Ligroin unlöslich, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, selbst in Chloroform nur durch Erhitzen, dagegen besser löslich in Eisessig, Toluol und Aceton. Die Lösung in Alkali ist rotbraun, in konz. H_2SO_4 orangerot gefärbt.

Gegen 185° sinternd gibt das Produkt bei 193,5° korr. eine trübe und bei 196° korr. eine klare Schmelze.

Das doppelbrechende Kristallpulver ist enantiotrop fl. kristallin mit kleinem Existenzgebiet. Bei längerem Erhitzen zersetzt sich der Körper und verliert die flüssig kristallinen Eigenschaften. Wegen der leichten Zersetzlichkeit ist auch die Bildung einer unterkühlten flüssig kristallinen Phase, durch Abschrecken der amorphen Schmelze mit kalter Luft, nicht möglich.

Analyse: 0,1116 gr. Substanz gaben 0,0494 gr. H_2O und 0,2681 gr. CO_2

0,1102 gr. Substanz gaben bei T = 17,0° C, B = 744,5 mm, V = 6,4 ccm N.

Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2O_6$:	Gefunden:
C = 65,71%	C = 65,52%
H = 4,76%	H = 4,95%
N = 6,67%	N = 6,70%

II.

Versuche mit p-Phenetolazo-salicylsäure-äthylester

Den

p-Phenetolazo-salicylsäure-äthylester

habe ich durch Diazotieren von 17,3 g salzsaurem Phenetidin mit 100 ccm n-$NaNO_2$ (wie auf S. 7 beschrieben) und Kuppeln mit 16,6 g salicylsaurem Aethylester, gelöst in 150 ccm 10%iger Kalilauge, dargestellt. Das dabei ausfallende, in Wasser schwer lösliche, gelbe Alkalisalz des p-Phenetolazosalicylsäure-äthylesters wurde mit Essigsäure

behandelt, um die freie Verbindung zu erhalten. Die Ausbeute war etwa 75% der Theorie (Rohprodukt).

Die Färbung mit konz. H_2SO_4 ist braunrot. Leicht lösende organische Mittel sind Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig, schwerer lösend ist Alkohol. Durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man goldbraune, glänzende Täfelchen, die doppelbrechend sind, bei 125° korr. schmelzen und aus der unterkühlten amorphen Schmelze durch Impfen freiwillig wieder zur festen Phase erstarren. Genau dasselbe Produkt mit den gleichen Eigenschaften erhielt ich durch Veresterung der p-Phenetolazo-salicylsäure, jedoch in schlechterer Ausbeute.

Das *Acetat*
kristallisiert aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Sm. P. 98° korr.

Bei der Untersuchung unter dem Mikroskop schmilzt die Substanz amorph auf, erstarrt zu einer zähen Flüssigkeit, die nur durch Impfen kristallisiert.

Auch das *Benzoat*
in feinen goldgelben Nadeln aus Benzol-Alkohol-Gemisch kristallisierend, liefert keine flüssigen Kristalle. Aus der amorphen Schmelze bildet sich freiwillig die feste Phase. Sm. P. 144° korr.

Das *Anisoat* indessen
durch Veresterung des p-Phenetolazo-salicylsäure-anisoats dargestellt, Alkali unlöslich, in konz. H_2SO_4 orangerot gefärbt, von guter Löslichkeit in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig und Cloroform, aus Alkohol in gelben Nadeln kristallisierend, ist enantiotrop flüssig kristallin.

Gegen 150° sinternd, schmilzt die Substanz bei 153° korr. trübe und bei 161° korr. klar auf.

Die mikroskopische Beobachtung läßt doppelbrechende Nadeln erkennen, welche en. fl. kr. mit kleinem Existenzgebiet aufschmelzen. Die fl. kr. Schlierenphase unterkühlt zu einem mäßig zähen Lack, der nur durch Impfen wieder zur Kristallisation zu bringen ist.

Durch längeres Hineintauchen in flüssige Luft (fl. Lack auf Objektträger im Reagensglas) wird der kr. Lack zwar spröder, bleibt aber sonst unverändert. Bei Zimmertemperatur von etwa 17° C hält sich der kr. Lack im kleinen Tropfen dauernd; auch die Zähigkeit bleibt bestehen, denn noch nach Wochen lassen sich mit einer Nadel Eindrücke

machen. Im großen Tropfen jedoch zeigt sich schon nach 24 Stunden beginnende Kristallisation.

Analyse: 0,1046 g Substanz gaben bei $T = 18{,}0^0$ C, $B = 759$ mm, $V = 5{,}8$ ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{24}N_2O_6$: N = 6,25%, Gefunden: N = 6,49%.

III.

Versuche mit p-Phenetolazo-salicylaldehyd

a) p-Phenetolazo-salicylaldehyd

Wie üblich wurden 17,5 g salzsaures p-Phenetidin mit 100 ccm n-$NaNO_2$ diazotiert und gekuppelt mit in 150 ccm 10%iger Kalilauge gelöstem, eiskalten Salicylaldehyd. Aus der orangegelben alkalischen Lösung fiel das Produkt durch verd. Essigsäure flockig aus mit einer Ausbeute von etwa 15 g. Durch Lösen in Eisessig und Hinzufügen von heißem Wasser bis zur Trübung kristallisieren orangegelbe Prismen aus, die doppelbrechend sind, amorph aufschmelzen und zu einem am. Harz unterkühlen, das nur durch Anwärmen und Impfen wieder erstarrt. Sm. P. 140° korr.

Analyse: 0,1555 g Substanz gaben 0,0707 g H_2O und 0,3740 g CO_2,

0,1869 g Substanz gaben bei $T = 18{,}0^0$, $B = 760$ mm, $V = 16{,}8$ ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
C = 66,67%	67,10%
H = 5,19%	5,21%
N = 10,37%	10,54%

p-Phenetolazo-o-cumarsäure [4])

Es wurde 1 Mol p-Phenetolazo-salicylaldehyd = a mit 1 Mol Malonsäure = b in $\frac{a+b}{2}$ Mol Eisessig 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Produkt wurde in Sodalösung gegossen und mit Salzsäure ausgefällt. Die entstandene Dicarbonsäure (aus Eisessig rotgelbe, stumpfe Prismen) entwickelt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt CO_2 und geht in eine gelbe Verbindung über. Diese, die

[4]) Claisen und Crismer, Ann. 218, S. 135 (Aldehyd + Malonsäure + Eisessig).

p-Phenetolazo-o-cumarsäure, kristallisiert aus Eisessig in spitzen, gelben Nadeln, ist in Alkali mit gelber Farbe löslich und schmilzt bei 217,5° korr.

Unter dem Mikroskop sind weder Unterkühlungserscheinungen noch flüssig kristalline Phasen zu bemerken.

4-p-Phenetolazo-1-oxy-2-benzalazin.[5])

Nach dem von Franzen[6]) angegebenen Verfahren werden 4 g p-Phenetolazo-salicylaldehyd durch Befeuchtung mit Alkohol in 50 ccm 10%iger Kalilauge gelöst und unter kräftigem Schütteln nach und nach in eine wäßrige Hydrazin-sulfatlösung (1,3 g Hydrazinsulfat in 25 ccm Wasser) eingetragen. Nach 2 Stunden wird mit verd. Essigsäure das Azin freigemacht, abfiltriert und auf Ton gepreßt.

Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol (in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton nur spurenweise löslich) entstehen zeisiggelbe, kurze Nadeln, die solange mit Alkohol behandelt werden, bis der Geruch nach Nitrobenzol verschwunden ist. Die Substanz ist mit gelber Farbe in Alkali löslich und wird durch konz. H_2SO_4 karminrot gefärbt. Ausbeute etwa 4 g.

Das fein kristalline doppelbrechende Pulver schmilzt unter geringer Zersetzung bei 304° korr. amorph auf und erstarrt in nadeligen Kristallen. Beim Anwärmen zeigt sich eine zweite feste Phase.

p-Phenetolazo-salicylaldehyd + p-Phenetidin

Molekulare Mengen von p-Phenetidin und von in Alkohol gelöstem Aldehyd wurden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler kondensiert. Es entsteht ein Kristallbrei, der abgesaugt und aus einem Alkohol-Benzol-Gemisch umkr. wurde. Ausbeute 3,2 g bei 2,7 g angewendetem Aldehyd. Goldglänzende Tafeln. Sm. P. 166° korr. In Alkali löslich. Mit H_2SO_4 orangerot gelöst.

Auch diese Verbindung ist nicht fl. kr. Sie schmilzt amorph auf und erstarrt sofort wieder.

---

[5]) Hulme, Diss. Halle 1907 (Azin).
[6]) B. 37, S. 3422.

p-Phenetolazo-salicylaldehyd
+ p-Amidoazobenzol

Molekulare Mengen von in Alkohol gelöstem p-Amidoazobenzol und Aldehyd wurden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade kondensiert. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Mattgelbe, kurze Nadeln. Ausbeute 73% der Theorie (Rohprodukt). In Alkali löslich.

Zwischen 225–230° tritt unter Zersetzung u. Schmelzen des Körpers ein der Art, daß eine mikroskopische Kritik ausgeschaltet werden mußte.

p-Phenetolazo-salicylaldehyd
+ Benzidin

Diese Verbindung erhielt ich durch Kondensation in alkoholischer Lösung nach 15 Minuten langem Sieden. Ausgangsmengen waren 2 Mol Aldehyd und 1 Mol Benzidin. Ausbeute nur etwa 50% wegen starker Harzbildung. Wegen Unlöslichkeit der Substanz in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig diente Nitrobenzol zum Umkristallisieren.

Rötliche, silbrig glänzende Blättchen, die nach einem Sintern gegen 290°, bei 308° korr. schmelzen, jedoch keine fl. kr. Eigenschaften aufweisen. Die amorphe Schmelze erstarrt ohne wesentliche Unterkühlung kristallin.

p-Phenetolazo-salicylaldehyd
+ p-Phenylendiamin

2 Mol Aldehyd, in Eisessig gelöst, wurden mit 1 Mol p-Phenylendiamin-hydrochlorid[7]), das zuvor in wenig Wasser gelöst und mit Na-acetat versetzt einige Minuten erwärmt war, zusammengebracht, tüchtig geschüttelt und noch einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten sonderte sich ein krist. Produkt ab, das aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde. Von Alkohol, Benzol u. a. wird es nur in sehr geringem Maße angegriffen.

Kleine metallisch glänzende, doppelbrechende Blättchen, die am. aufschmelzen und sofort wieder erstarren. Sm. P. 304° korr.

p-Phenetolazo-salicylaldehyd
+ o-Tolidin.

Darstellung: reichlich 2 Mol Aldehyd und knapp 1 Mol o-Tolidin in alkoholischer Lösung erwärmen. Das Pro-

[7]) Bertleff, Diss. Halk 1908.

dukt löst sich nur in höher siedenden org. Solventien und krist. aus Nitrobenzol in orangegelben, feinen, verfilzten Nadeln, die bei 290° korr. amorph aufschmelzen und sofort erstarren (strahlig).

p-Phenetolazo-salicylaldehyd
+ β-Naphtylamin.

Nach kurzem Sieden der alkolischen Lösung von 1 Mol Aldehyd und 1 Mol Amin kommt das Reaktionsprodukt in orangegelben, flimmernden Blättchen quantitativ heraus. Die in Alkohol gereinigten doppelbrechenden Tafeln schmelzen amorph auf und erstarren wieder krist. Sm. P. 173,5° korr.

Schließlich wurde noch das Kondensationsprodukt des

p-Phenetolazo-salicylaldehyds
mit o-Dianisidin,

das ebenfalls wegen seiner Schwerlöslichkeit nur am besten aus Nitrobenzol umkristallisiert werden konnte, untersucht.

Die prachtvoll rubinroten, sechseckigen Tafeln schmelzen nach kurzem Sintern zwischen 275–280° korr. amorph auf und erstarren sofort wieder.

b) 4-p-Phenetolazo-1-methoxy-2-benzaldehyd[8])

Man löst 2,7 g Aldehyd in 50 ccm 10%iger KOH, setzt 12 ccm Dimethysulfat hinzu und schüttelt einige Zeit kräftig um. Vom Reaktionsprodukt wird dann die Flüssigkeit abgegossen und mit Wasser 24 Stunden lang stehen gelassen. Aus Alkohol durch Wasserzusatz kleine, gelbe Stäbchen, Sm. P. 104° korr. Nicht fl. kr., ohne Unterkühlung kristallisiert die amorphe Schmelze freiwillig in Nadeln.

Das Azin läßt sich nicht darstellen. Beim Auflösen des 4-p-Phenetolazo-1-methoxy-2-benzaldehyds in wässrigem Alkali wird die Methoxy-Gruppe abgespalten, und es entsteht bei weiterer Synthese das Azin des p-Phenetolazo-salicylaldehyds.

---

[8]) C. 1904 (2), 229, Katschalowski und v. Kostanecki (Salicylaldehydmethyläther.)

4-p-Phenetolazo-1-methoxy-benzaldehyd + p-Phenetidin

Nach der beim p-Phenetolazosalicylaldehyd beschriebenen Methode (S. 12) erhielt ich die Verbindung in guter Ausbeute. Aus Alkohol-Benzol-Gemisch goldglänzende Tafeln vom Sm. P. 167° korr. In Alkali unlöslich.

Unter dem Mikroskop beobachtet man kleine, doppelbrechende Blättchen, welche amorph aufschmelzen und kristallin erstarren, ohne flüssig kristalline Eigenschaften zu zeigen.

4-p-Phenetolazo-1-methoxy-benzaldehyd + p-Amidoazobenzol.

Darstellung nach Vorschrift auf S. 13 (p-Phenetolazosalicylaldehyd + p-Amidoazobenzol). Aus Benzol hellbraune, glänzende, kurze Nadeln vom Sm. P. 201,5° korr. In Alkali unlöslich.

Ohne flüssig kristalline Phasen erkennen zu lassen, erstarrt die amorphe Schmelze in Nadeln.

Auch der durch Kondensation mit *Benzidin* erhaltene Körper ist nicht flüssig kristallin. Er schmilzt unter Zersetzung bei 327° korr. amorph auf und erstarrt kristallin.

Wegen seiner Unlöslichkeit in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig wurde er aus Nitrobenzol umkristallisiert. Gelbliche, kurze Nadeln, in Alkali unlöslich.

c) Um das **Acetat des p-Phenetolazo-salicylaldehyds** zu erhalten, wurde der Aldehyd acetyliert. Durch Umkristallisieren aus Alkohol entstehen gelbe Blättchen oder Nadeln, die doppelbrechend sind, amorph aufschmelzen und zu einem harzigen am. Lack unterkühlen, der erst durch Impfen oder bei kurzem Wiederanwärmen wieder erstarrt. Die Lösung in Alkali und konz. H_2SO_4 ist orangerot gefärbt. Außer Alkohol sind auch Benzol, Aceton und Eisessig gute Lösungsmittel. Die Ausbeute wird durch Harzbildung ziemlich beeinträchtigt. Sm. P. 122° korr.

Das *Azin des acetylierten p-Phenetolazo-salicyldehyds* ist wegen der leichten Abspaltung der Acetylgruppe durch Alkali nicht darstellbar, wenn man vom Acetat des Aldehyds ausgeht. Man muß vielmehr das 4-p-Phenetolazo-1-

oxy-2-benzalazin in das Diacetat überführen. Etwa 1 Teil Azin und 2 Teile Essigsäureanhydrid werden unter Zusatz von einigen Tropfen konz. H_2SO_4 mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Behandlung mit Wasser und nach 24stündigem Stehenlassen wird abfiltriert, und das Produkt aus Benzol umkrist. In Alkali unlöslich. Sm. P. 222° korr.

Gelbe, lange doppelbrechende Nadeln, welche amorph aufschmelzen. Beim Abkühlen kristallisiert zuerst in länglichen Tafeln eine monotrope feste Phase, die beim vorsichtigen Aufschmelzen in eine blättchenförmige übergeht.

Acetylierter p-Phenetolazo-salicylaldehyd + p-Phenetidin

Wie schon beschrieben, entsteht die Substanz durch Kondensation mit p-Phenetidin in alkoholischer Lösung. Durch Umkristallisieren in Alkohol-Benzol-Gemisch erhält man goldglänzende Tafeln, deren Sm. P. zwischen 165 – 167° korr. liegt. In Alkali unlöslich, Ausbeute 65% der Theorie. Von einer flüssig kristallinen Phase ist selbst im kleinen Tropfen nichts zu sehen. Aus der amorphen Schmelze krist. ohne weiteres die feste Form.

Ebenso verhält sich das Kondensationsprodukt des *acetylierten p-Phenetolazo-salicylaldehyds mit p-Amidoazobenzol.*

Aus Benzol rötliche, goldglänzende Tafeln vom Sm. P. 198° korr. In Alkali unlöslich, in Alkohol sehr schwer, in Benzol dagegen gut löslich.

Selbst die Verbindung, die aus *p-Phenetolazo-salicyldehyd-acetat + Benzidin* entsteht, ist nicht flüssig kristallin. Die durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol (Alkohol, Benzol, Toluol, Azeton u. a. greifen die Substanz kaum an) gewonnenen hellen, gelblichen, glänzenden Blättchen erscheinen unter dem Mikroskop als doppelbrechende Kristalltrümmer, die unter Zersetzung aufschmelzen und sofort kristallisieren. Schmelze und Zersetzung tritt gegen 292° ein.

d) Das Benzoat des p-Phenetolazo-salicylaldehyds wurde in Benzol-Pyridin-Lösung durch Zusatz von Benzoylchlorid und Erwärmung erhalten. Es ist unlöslich in Alkali und gibt mit konz. H_2SO_4 orangerote Färbung. Von Benzol,

Eisessig, Aceton und Alkohol ist letzterer das beste Mittel zum Umkristallisieren. Es kristallisiert in langen, gelben, seidig glänzenden Nadeln, die Doppelbrechung haben, amorph aufschmelzen und zu einem am. Harz unterkühlen, aus dem sich nach kurzem Anwärmen wieder die feste Phase bildet. Sm. P. 121° korr.

Analyse: 0,1296 g Substanz geben 0,0577 g H_2O und 0,3360 g. CO_2

0,1482 g Substanz gaben bei T = 16,0°C, B = 764,5 mm, V = 9,6 ccm N.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_4$	Gefunden:
C = 70,59%	C = 70,70%
H = 4,81%	H = 4,98%
N = 7,49%	N = 7,69%

Das Azin läßt sich aus denselben Gründen, wie beim Acetat des Aldehyds angegeben, nicht darstellen.

Die p-Phenetidinverbindung des p-Phenetolazo-salicylaldehyd-benzoats,

durch die übliche Kondensation in alkoholischer Lösung mit recht guter Ausbeute gewonnen, ist in Alkali unlöslich, wird von Alkohol nur schwer angegriffen und kristallisiert aus Benzol in gelben Nadeln. Sm. P. 142° korr.

Die Substanz ist nicht flüssig kristallin. Die amorphe Schmelze unterkühlt zu einem zähen am. Harz, das nur durch Impfen und Anheizen zur Kristallisation zu bringen ist.

Dieselbe Eigenschaft, Unterkühlung zu einem amorphen Lack, zeigt auch die *p-Amidoazobenzolverbindung des p-Phenetolazo-salicylaldehydbenzoats.*

Sie kristallisiert aus Benzol in gelblichen, verfilzten Nadeln, ist ebenfalls recht schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 187° korr. In Alkali unlöslich.

Der aus Benzidin + *p-Phenetolazo-salicyldehyd-benzoat erhaltene Körper* ist nicht flüssig kristallin und weist die Unterkühlungserscheinung nicht auf. In Alkohol, Benzol, Eisessig, Tuluol praktisch unlöslich, kristallisiert er nach Lösen in Nitrobenzol in hellgelben, kurzen Nadeln, gegen 270° sintern und bei 279° korr. schmelzen.

p-Phenylendiamin

+ *Benzoylierter p-Phenetolazo-salicylaldehyd*

Diese Verbindung wurde erhalten nach dem beim ein-

fachen Aldehyd angegebenen Verfahren. Sie löst sich nicht in niedrig siedenden Mitteln wie Benzol, Alkohol u. a. Aus Nitrobenzol erhält man orangegelbe, spitze lange Nadeln vom Sm. P. 265° korr.

Die Substanz ist doppelbrechend, schmilzt amorph auf und erstarrt kristallin.

e) p-Phenetolazo-salicylaldehyd-anisoat

Eine benzolische Lösung von 2,7 g Aldehyd wurde mit 1,6 g Pyridin und 1,7 g Anisoylchlorid versetzt und 15 Min. lang am Rückflußkühler gekocht. Nach und nach kommt aus der abgekühlten Flüssigkeit ein Niederschlag heraus, der nach Behandlung mit Soda (Anissäure!) (nicht umgesetzter Aldehyd!) aus Alkohol umkristallisiert wurde. Gelbe, glänzende Nadeln, Ausbeute etwa 3,8 g. In Alkali unlöslich. Mit konz. H_2SO_4 rotgelbe Färbung. Von ziemlich schwerer Löslichkeit in Methyl- und Aethylalkohol, von bedeutend besserer in Benzol, Aceton und Eisessig. Chloroform löst schon ohne Erwärmung.

Das Anisoat ist enantiotrop flüssig kristallin mit einem Existenzgebiet von 97°. Schlierenphase. Beim Abkühlen kristallisiert ziemlich bald, ohne wesentliche Unterkühlung, die feste Phase in Sphärolithen. Nach vorangegangenen Sintern gegen 140° tritt bei 147° korr. die trübe Schmelze und bei 244° korr. die klare Schmelze ein.

Durch schnelle äußere Ueberkühlung (Abschrecken auf eiskalter Glasplatte oder Aufblasen von kalter Luft) läßt sich jedoch die amorphe Schmelze in einen enantiotrop kr. zähen Lack überführen, in dem erst nach etwa 24 Stunden, bei Zimmertemperatur von 15° C, die ersten festen Kristalle zu sehen sind. Nach 3 Tagen ist dann über den ganzen Tropfen die feste Phase ausgebreitet.

Analyse: 0,1460 g Substanz gaben 0,0675 g H_2O und 0,3658 g CO_2

0,1197 g Substanz gaben bei T = 23°C, B = 751 mm, V = 7,6 ccm N.

Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2O_5$:	Gefunden :
C = 68,32%	C = 68,33%
H = 4,95%	H = 5,18%
N = 6,93%	N = 7,14%

Das *Azin des p-Phenetolazo-salicyldehyd anisoats* läßt sich ebenfalls nicht herstellen.

p-Phenetolazo-salicyldehyd-anisoat
+ p-Phenetidin

Darstellungsmethode vgl. S. 12 Ausbeute etwa 70% der Theorie (Rohprodukt). Aus Alkohol gelbe, seidig glänzende Nadeln. Auch in Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig und Chloroform löslich. Dagegen unlöslich in Alkali. Mit konz. H_2SO_4 orangerote Lösung.

Die Substanz sintert zu einer trüben Schmelze bei 142°, die bei 145° korr. klar wird. Der Schmelzpunkt der monotrop fl. kr. Phase liegt bei 59° korr. Mit elektrischem Heizmikroskop[9]) wurde dieser Punkt bei 60° gefunden.

Die feinen, doppelbrechenden Nadeln schmelzen amorph auf. Beim Abkühlen zeigt sich nach einiger Zeit eine grieselige fl. kr. Phase (monotrop). Wird sie dicht über dem ziemlich niedrigen Uebergangspunkt fl. kr. — am. erhitzt, kristallisiert aus der amorphen Schmelze der feste Körper. Die unterkühlte fl. kr. Masse ist ein zähes Harz von bleibender Haltbarkeit bei Zimmertemp. von 17—18° C.

Selbst Eintauchen in flüssige Luft (kr. Lack auf Objektträger im Reagenglas) verursacht keine Phasenveränderung. Der Lack wird nur sehr hart.

Schließlich wurde noch versucht ob es möglich ist, die fl. kr. Phase beim Abkühlen zu überspringen. Zu diesem Zwecke wurde etwas Substanz im Kapillarröhrchen zur amorphen Schmelze gebracht, unter Berücksichtigung aller den Wänden des Röhrchens anhaftenden Kristallteilchen, und sofort in Kältemischung (Eis + Salz) von —12° C getaucht. Die Schmelze trübte sich gleichmäßig milchig und unter dem Polarisationsmikroskop erkennt man deutlich, besonders an den Randzonen, Doppelbrechung, was darauf hindeutet, obwohl Struktur fehlt und das Ganze nur mit einem Schleier überzogen zu sein scheint, daß es sich um eine kristalline Flüssigkeit handelt, und daß weder die amorphe Schmelze erhalten blieb, noch die kristalline feste Form eingetreten ist. Der Uebergangspunkt fl. kr. — am. tritt auch ganz eindeutig bei 59° ein. Nach einiger Zeit wird bei Zimmertemp. von 20° C die fl. kr. Phase fein grieselig.

Analyse: 0,1336 g Substanz gaben 0,0999 g H_2O, und 0,3470 g CO_2,

[9]) Vorländer, Chem. Krist. der Flüssigkeiten, loc. cit. S. 59.

0,1354 g Substanz gaben bei T = 15,0° C, B × 747 mm, V = 9,8 ccm N.

Berechnet für $C_{31}H_{29}N_3O_5$	Gefunden:
C = 71,13%	C = 70,83%
H = 5,55%	H = 5,58%
N = 8,03%	N = 8,43%

p-Phenetolazo-salicylaldehyd-anisoat + p-Amidoazobenzol.

Bei Anwendung von 1,0 g Ausgangsmaterial betrug die Ausbeute 0,95 g. In den gebräuchlichen organischen Solventien ist der Körper leicht löslich. Von Alkali wird er nicht aufgenommen, die schwefelsaure Lösung ist orangerot gefärbt. Aus Alkohol kristallisiert er in orangegelben Nadeln, die doppelbrechend sind und amorph aufschmelzen. Beim Abkühlen entsteht nach einiger Zeit eine grieselige, monotrop flüssig kristalline Phase. Die feste Phase wird nur durch vorsichtiges Anwärmen über den Uebergangspunkt fl. kr. – am. erhalten. Mit der Nadel wurde festgestellt, daß die flüssig kristalline Phase schon bei ihrem Eintritt eine große Zähigkeit besitzt und bei weiterem Abkühlen fast spröde wird. Der unterkühlte kr. Lack zeigt beim Reiben mit der Nadel starke Reibungsdoppelbrechung. Bei Zimmertemp. von 17—18° C ist er von bleibender Haltbarkeit. Durch Eintauchen in flüssige Luft (kr. Lack auf Objektträger im Reagenglas) ist außer Erhärtung keine Veränderung wahrnehmbar. Nach kurzem Sintern gegen 150° schmilzt die Substanz bei 159° korr. klar auf. Der Uebergangspunkt fl. kr. – am. wurde im Schwefelsäurebade und mit dem elektrischen Heizmikroskop bei 101° korr. gefunden.

Analyse: 0,1011 g Substanz gaben bei T = 15,0° C, B = 760 mm, V = 10,1 ccm N.

Berechnet für $C_{35}H_{29}N_5O_4$: N = 12,00%;
Gefunden: N = 11,84%

p-Phenetolazo-salicyldehyd-anisoat + -Naphtylamin.

Bei Anwendung von 0,4 g Aldehyd betrug die Ausbeute 0,5 g Rohprodukt. Aus Alkohol gelbe Nadeln, die gegen 155° sintern und bei 160° korr. klar aufschmelzen. Mikroskopie: doppelbrechende Nadeln, schmelzen amorph auf, unter geringer Gasentwicklung, und geben beim Ab-

kühlen eine fein grieselige, monotrope kristalline Flüssigkeit, fast spröder Konsistenz nach völliger Auskühlung. Bei Zimmertemp. von 20° C von dauernder Haltbarkeit. Nur durch Impfen und Anheizen erhält man aus dem kristallinen Lack eine feste Phase. Der Uebergangspunkt fl. kr. — am. liegt bei 107—108° korr.

Die aus

p-Phenetolazo-salicylaldehyd-anisoat + Benzidin

durch Kondensation erhaltene Verbindung ist jedoch nicht flüssig kristallin. Aus Nitrobenzol in hellgelben, kurzen Nadeln kristallisierend, die gegen 260° sintern und bei 277° korr. unter Dunkelfärbung klar aufschmelzen, erstarrt der Körper aus der amorphen Schmelze ohne Unterkühlung.

Wenn man
p-Phenetolazo-salicylaldehyd-anisoat mit p-Phenylendiamin ohne Ueberschuß von Aldehyd zur Reaktion zusammentreten läßt, wie auf S. 13 beschrieben, greift hier offenbar das Diamin nur 1 Mol Aldehyd an.

Diese Verbindung, fast unlöslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig, zur Reinigung in Nitrobenzol gelöst und daraus in gelben, kurzen Nadeln abgeschieden, schmilzt unter geringer Zersetzung bei 262° korr. Nach einiger Zeit entsteht beim Abkühlen eine monotrope, fein grieselige fl. kr. Phase. Die feste Phase entsteht nur bei vorsichtigem Aufschmelzen der kristallinen Flüssigkeit in kleinen Nadeln. Mit der Nadel zeigt sich, daß die fl. kr. Phase beim Eintritt siegellackartige Konsistenz hat.

Bei einem zweiten Ansatz, bei dem ich Aldehyd in merklichem Ueberschuß anwandte, entstand ein Körper in hellen kurzen Nadeln, der, ohne sich zu zersetzen, bei 298° korr. zum Schmelzen kam und dessen optische Eigenschaften ganz einfache waren. Die feste Phase entwickelt sich aus der amorphen Schmelze ohne Unterkühlung. Von flüssigen Kristallen war nichts zu bemerken. Es handelt sich vermutlich um ein Produkt, das zusammengesetzt ist aus 2 Mol Aldehyd und 1 Mol Diamin.

p-Phenetolazo-salicylaldehyd-anisoat + o-Tolidin

Etwas mehr als 2 Mol Aldehyd (Ueberschuß ist notwendig, damit sich nicht ein Mono-derivat bildet) wurden mit einem Mol o-Tolidin in alkoholischer Lösung auf dem

Wasserbade kondensiert. Sehr bald fällt aus der siedenden Flüssigkeit das neue Produkt aus; die Abscheidung wird im Verlaufe der Abkühlung vollständig. Der Körper löst sich auch in Aceton ziemlich schwer, in Benzol jedoch recht gut, so daß zur Reinigung vorteilhaft ein Alkohol-Benzol-Gemisch verwendet werden konnte. Gegen Alkali verhält er sich indifferent. Die Lösung in H_2SO_4 ist orange gefärbt. Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

Unter geringem Sintern schmilzt das hellgelbe, feine, nadelige, doppelbrechende Pulver amorph auf und erstarrt zu einer kristallinen Masse. Sm. P. 247° korr.

f) p-Phenetolazo-salicylaldehyd + Carbobutoxy-p-oxybenzoylchlorid

Die Darstellung geschah mittels der Pyridin-Benzol-Kombination. (vergl. S. 18) Aus heißem Aceton durch Zusatz von heißem Wasser bildet sich ein gelbes Pulver, aus doppelbrechenden Kristalltrümmern bestehend, die sich etwas schmierig ausstreichen lassen. Sie schmelzen enantiotrop flüssig kristallin (Schlierenphase) auf. Bis zur Amorphie gelangt man jedoch nicht, da vorher Zersetzung eintritt. Erhitzt man nur bis zur kristallinen Flüssigkeit und läßt abkühlen, tritt keine Phasenänderung ein. Solange die kristalline Flüssigkeit noch warm ist, hat sie die Konsistenz einer dicken Zuckerlösung. Nach völliger Abkühlung ist sie auch noch verhältnismäßig weich und schmierig und im Vergleich mit dem analogen Anisoat viel weniger zähe. Nadelspuren vergehen mit der Zeit und der Tropfen wird wieder glatter und ebener. Am nächsten Tage war das Präparat zur festen Phase erstarrt (Zimmertemp. 20° C). Ab 105° sinternd, schmilzt die Substanz bei 119° korr. zur trüben Schmelze auf, um sich bei weiterem Erhitzen zu zersetzen.

g) Benzidindisazo-salicylaldehyd.

18 g Benzidin wurden in 200 ccm Wasser, das mit 14 ccm konz. HCl versetzt war, gelöst und wie üblich diazotiert mit 14 g $NaNO_2$. Die Kuppelung erfolgte mit 24 g Salicylaldehyd in eiskalter, sodaalkalischer Lösung. Aus der dunkelbraunen, alkalischen Lösung fällt der Körper mit verd. Essigsäure flockig aus. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. In Benzol, Alkohol, Aceton und Toluol ist

er nur in geringem Maße löslich, besser in Eisessig, aus dem er als braunes Pulver herauskommt. Seine Lösung in konz. H_2SO_4 ist rotviolett gefärbt. Beim Erhitzen tritt bei etwa 275° starke Zersetzung ein. Um das

Benzidindisazo-salicylaldehyd-diacetat

zu erhalten, wurde 1 Teil Benzidindisazo-salicylaldehyd mit etwas mehr als 2 Teilen Essigsäureanhydrid und wenig entwässertem Na-acetat mehrere Std. lang am Rückflußkühler gekocht. Nach Behandlung mit Wasser wurde der Niederschlag zur Reinigung mehrmals in einem Benzol-Alkohol-Gemisch gelöst, mit Tierkohle geklärt und filtriert. Es bildet sich beim Abkühlen oder Abdunstenlassen des Lösungsmittels langsam ein gelbes Pulver, das unlöslich in Alkali ist und sich mit konz. H_2SO_4 violett färbt.

Trotz wiederholtem Umkristallisieren ist nur eine schwache Doppelbrechung erkennbar, die deutlicher wird beim Auseinanderstreichen. Das Pulver schmilzt amorph auf und erstarrt sofort kristallin. Nach mehrmaligem Aufschmelzen wird die Substanz zuerst am kleinsten Tropfen monotrop fl. kr., dann die ganze Masse, und schließlich erscheint die feste Phase gar nicht wieder infolge fortschreitender Zersetzung.

Sm. P. 235,5° korr.

Die Darstellung des

Benzidindisazo-salicylaldehyd-dibenzoats

geschah nach der auf S. 8 beschriebenen Weise in Benzol-Pyridin-Lösung durch Zusatz von Benzoylchlorid, wobei wegen der schweren Angreifbarkeit des Aldehyds die dreifache Menge Pyridin angewendet wurde. Das Produkt ist fast unlöslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, etwas besser löslich in Benzol und Toluol, quantitativ in Nitrobenzol, woraus es als gelbes Pulver ausfällt. Im Alkali unlöslich, mit konz. H_2SO_4 violette Lösung.

Mikroskopie: dopelbrechende Kristalltrümmer, die zu einer fein schlierigen, enantiotrop flüssig kristallinen Phase aufschmelzen. Beim weiteren Erhitzen stellt sich jedoch noch vor dem Eintreten der amorphen Schmelze starke Zersetzung ein. Aus der nicht weiter erwärmten, also unzersetzten kristallinen Flüssigkeit resultiert beim Abkühlen sogleich eine blättchenförmige feste Phase.

Sm. P. fest — fl. kr.: 248° korr., darüber Zersetzung.

IV.

Versuche mit p-Phenetolazo-salol.

Es wurden wie üblich 17,3 g salzsaures p-Phenetidin mit 100 ccm n-$NaNO_2$ diazotiert und mit 19,0 g Salol in alkalischer Lösung (14 g KOH in 100 ccm Wasser) gekuppelt. Mit verd. Essigsäure fällt das Produkt aus der dunkelbraunen, alkalischen Flüssigkeit als flockiger Niederschlag aus. Die Ausbeute, durch Harzbildung stark beeinträchtigt, betrug nur etwa 50% der Theorie.

Das

p-Phenetolazo-salol-acetat

erhielt ich durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid. 0,35 g Ausgangsprodukt ergaben 0,3 g Acetat = 76% der Theorie. Zur Reinigung wurde in Aceton gelöst, mit wenig Tierkohle geklärt und das Filtrat mit heißem Wasser bis zur eben verschwindenden Trübung versetzt. Es resultieren gelbe, doppelbrechende Blättchen, charakterisiert durch Mischbarkeit mit Benzol und Chloroform ohne Erwärmung. In Alkali unlöslich, in konz. H_2SO_4 löslich mit gelbroter Farbe.

Die Verbindung ist enantiotrop flüssig kristallin mit einem Existenzgebiet von 14°. Beim Abkühlen der amorphen Schmelze erscheint ohne Unterkühlung die flüssig kristalline Schlierenphase und sofort die feste Phase in Tafeln. Auch schnellste Abkühlung der amorphen Schmelze führt nicht zu einem unterkühlten kr. Harz oder Lack, sondern stets zu festen Kristallen.

II. Sm. P. fest — fl. kr.: 121° korr.

I. Sm. P. fl. kr. — am.: 135° korr.

p-Phenetolazo-salol-benzoat

Es wurde nach Schotten-Baumann benzoyliert, indem 1 Mol p-Phenetolazo-salol in Natronlauge (3 Mol) gelöst, mit 1 Mol Benzoylchlorid versetzt und sogleich tüchtig geschüttelt wurde. Unter leichter Erwärmung entstand in der ursprünglich klaren Lösung ein etwas schmieriger, hellbrauner Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und aus einem Gemisch von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Benzol umkristallisiert wurde. Kleine, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. 0,70 g Ausgangsmaterial ergaben 0,80 g

Benzoat = 87% der Theorie. In den gebräuchlichen org. Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Die schwefelsaure Lösung ist orangerot gefärbt. In Alkali unlöslich.

Sm. P. 167° korr., nach kurzem Sintern.

Mikroskopie: Man erkennt doppelbrechende Nadeln, die amorph aufschmelzen. Beim Abkühlen erscheint eine flüssig kristalline Schlierenphase, in die sogleich ohne merkbare Unterkühlung die feste Phase hineinwächst.

Der Ueberganspunkt der fl. kr. Phase zur Amorphie ist im Schwefelsäurebade nicht erkennbar, da die feste Phase zu schnell einläuft. Die am. Schmelze läßt sich jedoch, wenn auch mit einiger Mühe, durch Abschrecken mit Kälte in einen sehr zähen, (Nadelprobe) monotrop kr. Lack überführen, der nach zwei Tagen bei Zimmertemp. von 15—16°C noch unverändert erhalten war. Am so abgeschreckten Präparat konnte am elektrischen Heizmikroskop der Uebergangspunkt fl. kr. — am. bei 162° festgestellt werden.

Analyse: 0,1536 g Substanz gaben bei T = 13,0° C, B = 745 mm, V = 8,0 ccm N.

Berechnet für $C_{28}H_{22}O_5N_2$: N = 6,01%. Gefunden: N = 6,09%.

p-Phenetolazo-salol-anisoat.

Es wurde wieder die Schotten-Baumannsche Methode angewendet, auch die Reaktionserscheinungen waren dieselben. Nach Auswaschen des Niederschlages mit Wasser wurde er aus einem Alkohol-Benzol-Gemisch umkristallisiert. Helle, goldglänzende Blättchen. Bei Anwendung von 0,70 g p-Phenetolazo-salol betrug die Ausbeute 0,56g = 55% der Theorie. In den üblichen org. Solventien mit Ausnahme von Alkohol, von guter Löslichkeit. Mit konz. H_2SO_4 gelbbraune Lösung, in Alkali unlöslich.

Die Verbindung ist enantiotrop flüssig kristallin mit einem Existenzgebiet von 159°.

II. Sm. P. fest — fl. kr.: 156° korr. I. Sm. P. fl. kr. — am: 315° korr.

Beim Mikroskopieren sieht man doppelbrechende Täfelchen, die über eine weite en. fl. kr. Schlierenphase amorph aufschmelzen, beim Abkühlen kristallisiert ziemlich schnell die feste Form.

Trotz des hohen Existenzgebietes gelingt es aber nicht, aus der amorphen Schmelze einen kr. Lack, durch Abschrecken mit kalter Luft, zu erhalten.

V.

Versuche mit p-Phenetolazo-alphol (Salicylsäure-α-naphtylester).

Eine Lösung von 8,5 g salzsaurem p-Phenetidin in mit 4 ccm konz. HCl versetztem Wasser wurde bei 0° mit 50 ccm n-$NaNO_2$ diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung mit 14,3 g Alphol, das in 80 ccm 10%iger Kalilauge als Alkalisalz ausgefällt und durch Zusatz von viel Wasser gelöst war, annähernd bei 0° gekuppelt. Das mit verd. Essigsäure aus der alkalischen Lösung freigemachte p-Phenetolazo-alphol ist eine dunkle, verschmierte Masse, die nach einer Weile erstarrt. Die Lösung in Alkali ist rotviolett, die in konz. H_2SO_4 braun gefärbt.

Durch Reinigung mit Alkohol erhält man dunkelbraune Kristalle deren Sm. P. wegen starker Zersetzung nicht bestimmbar ist. Die Ausbeute betrug nur etwa 10 g Rohprodukt.

Zum

Anisoat des p-Phenetolazo-alphols

gelangt man noch am besten nach der Methode von Schotten-Baumann in alkalischer Lösung. Bei 0,4 g Ausgangsmaterial betrug die Ausbeute 0,25 g Rohprodukt, das nach Reinigung in Aceton (5×) helle, gelbliche Kristalltrümmer ergab. Alkali unlöslich, mit konz. H_2SO_4 schwarzblaue Lösung. Neben Aceton auch in den anderen gebräuchlichen org. Solventien löslich. Sm. P. 228° korr.

Mikroskopie: doppelbrechende Kristalle. Amorphe, unterkühlende Schmelze, die nur durch Impfen wieder zur Kristallisation zu bringen ist. Bei Erhitzung über den Schmelzpunkt tritt Zerzetzung ein.

VI.

p-Phenetolazo-betol (Salicylsäure-β-naphtylester).

Analog der Darstellung des p-Phenetolazo-alphols wurden 8,5 g salzsaures p-Phenetidin diazotiert und mit 14,3 g Betol gekuppelt. Schon beim Kuppeln entstand ein zinnoberroter Niederschlag, denn es bildet sich ein in Wasser schwer lösliches Alkalizalz, aus dem durch Versetzen mit Essigsäure nur ein geringer Teil des Phenols frei gemacht wurde. Zur quantitativen Umsetzung mußte der abgesaugte und abgepreßte Niederschlag noch mit Eisessig behandelt werden. Die Ausbeute betrug 62% der Theorie. Durch Umkristallisieren aus einem Alkohol-Benzol-Gemisch resultierten verfilzte, lange, rote Nadeln. Sm. P. 134° korr. (Ab 130° sinternd.)

Beim Aufschmelzen der doppelbrechenden Nadeln ist weder fl. kr. Beschaffenheit noch Unterkühlungserscheinung wahrnehmbar.

p-Phenetolazo-betol-benzoat

Trockenes p-Phenetolazo-betol wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid vermengt und in einem Kolben mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Schwefelsäurebade längere Zeit erhitzt. Es entwichen HCl-Dämpfe und die Lösung erhielt eine immer intensiver gelbbraun werdende Färbung. Der nach Zerstörung überschüssigen Benzoylchlorids bleibende, etwas verharzte Rückstand wurde aus Alkohol mehrere Male umkristallisiert. Es bildete sich immer zuerst ein Oel, das erst nach einiger Zeit in orangeroten Stäbchen erstarrte. Das Präparat löst sich auch in Benzol, Aceton und Eisessig. Sm. P. 105° korr.

Das Benzoat ist auch nicht fl. kr. Die amorphe Schmelze unterkühlt zu einem Lack, der bei Zimmertemp. von 17° dauernd bestehen bleibt. Nur durch Impfen und Anheizen ist aus der aufgeschmolzenen Masse die feste Phase erhältlich.

p-Phenetolazo-betol-anisoat

Genau so, wie oben beschrieben, wurde p-Phenetolazo-betol mit Anisoylchlorid durchmengt und im H_2SO_4-Bade erhitzt. Es bildete sich schließlich, nach Erweichen schwacher HCL Dämpfe, ein dicker Brei, der beim Erkalten hart

wurde. Nach Behandlung mit Natronlauge und Wasser bis zum Verschwinden des Geruches nach Säurechlorid blieb ein öliger Rückstand, der mehrmals in Aceton aufgenommen wurde, aber immer wieder als dunkelbraunes Oel herauskam. Dieses Oel war amorph und nicht doppelbrechend. Es erstarrte auch nicht in Kältemischung (Eis + Wasser, Kohlensäure + Aether) und erfuhr keine Phasenänderungen. Nur Spannungssprünge wurden sichtbar.

VII.

Versuche mit p-Phenetolazo-m-oxybenzoesäure und Aldehyd.

Eine Lösung von 8,5 g salzsaurem p-Phenetidin in mit 4 ccm konz. HCL versetztem Wasser wurde bei 0° mit 50 ccm n-$NaNO_2$ diazotiert. Zur Kuppelung wurden 7,0 g m-Oxybenzoesäure, die in 100 ccm 20%iger Sodalösung gelöst und eiskalt war, verwendet. Nach beendeter Reaktion entstand durch Zusatz von verd. Essigsäure ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt wurde. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Zur Reinigung wurde mehrmals in Alkohol gelöst und mit heißem Wasser bis zur eben verschwindenden Trübung versetzt. Hellbraune Prismen. Die Verbindung ist etwas wasserlöslich, in Alkali und konz. H_2SO_4 löslich mit braungelber Farbe; in Alkohol, Aceton, Eisessig von leichter, in Benzol von ziemlich schwerer Löslichkeit; sie schmilzt und zersetzt sich bei 220° korr.

Alle Versuche zur Darstellung des

Anisoats der p-Phenetolazo-m-oxybenzoesäure

ob in Pyridin-Benzol-Lösung, oder nach Schotten-Baumann in alk. Lösg. oder durch Erhitzung eines Gemisches von trockener Säure mit Anisoylchlorid, führten, neben wiedergewonnenem Ausgangsmaterial, nur zu unbrauchbaren, verharzten Schmieren.

Derselbe Mißerfolg ergab sich bei einer Benzoylierung und Acetylierung der p-Phenetolazo-m-oxybenzoesäure.

p-Phenetolazo-m-oxybenzaldehyd

Wie üblich wurden 17,3 g salzsaures p-Phenetidin diazotiert und mit 12,2 g Aldehyd in 200 ccm 20%iger

Sodalösung gekuppelt. Mit verd. Essigsäure bildete sich aus der alkalischen Lösung als Niederschlag ein fast schwarzes, dickes, verharztes Oel, das selbst nach Monaten noch nicht erstarrt war. Auch durch mehrfaches Lösen in Alkohol oder Eisessig und durch Klärung mit Tierkohle wurde nichts gebessert.

Bei einer Benzoylierung dieses Harzes resultierte wieder ein dunkles, verschmiertes Harz, das auch bei einer Kondensation in alkoholischer Lösung mit p-Amidoazobenzol keine Veränderung erfuhr.

VIII.

Versuche mit p-Phenetolazo-α-und-β-naphtol [11]

p-Phenetolazo-α-naphtol-anisoat.

Eine benzolische Lösung von 2,9 g p-Phenetolazo-α-naphtol wurde mit 1,6 g Pyridin und 1,7 g Anisoylchlorid versetzt und 15 Min. lang am Rückflußkühler gekocht. Nachdem dann alles Benzol an der Luft verdunstet war, blieb ein dunkler, teils harziger, teils krist. Rückstand, der zur Reinigung mehrmals in einem Alkohol-Benzol-Gemisch gelöst und mit Tierkohle geklärt wurde. Ausbeute war nur 50% der Theorie. Das Anisoat ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig, in Chloroform schon ohne Erwärmung, ziemlich schwer in Alkohol und Ligroin. In Alkali unlöslich, von konz. H_2SO_4 wird es mit rotvioletter Farbe aufgenommen.

II. Sm. P. 158° korr. trübe Schmelze (ab 150° sinternd)
I. Sm. P. 245° korr. klare Schmelze.

Die ziegelroten, prismatischen Täfelchen sind doppelbrechend, schmelzen über eine enantiotrop fl. kr. Schlierenphase von großem Existenzgebiet amorph auf und unterkühlen zu einem kr. Lack, aus dem nur durch leichtes Anwärmen der feste Zustand erreicht wird. Mit der Nadel wurde festgestellt, daß der Lack ziemliche Sprödigkeit d. h. annährend glasartige Konsistenz besaß. Der Lack hält sich bei einer Zimmertemp. von 17° C etwa 12 Stunden lang.

Analyse: 0,1101 g Substanz gaben bei T = 19,0° C, B = 747 mm, V = 6,4 ccm N.

[11] Wolferts, loc. cit.

Berechnet für $C_{26}H_{22}N_2O_4$: N = 6,57%,
Gefunden: N = 6,68%

Zu dem Ergebnis Wolferts vom *Benzoat des p-Phenetolazo-α-naphtols* (doppelbrechende Krist.— Amorphie — mon. fl. kr. Phase – feste Phase) ist noch hinzuzufügen, daß sich auch durch Abschrecken der am. Schmelze mit kalter Luft kein unterkühlter kr. Lack herstellen läßt, und der Ueberganspunkt fl. kr. — am. nicht festzustellen ist, da die feste Phase zu schnell in die fl. kr. überspringt. Sm. P. fest - - am. wurde bei 167° korr. gefunden. (Wolferts 166° korr.)

Das Anisoat des

p-Phenetolazo-β-naphtols

nach demselben Verfahren und mit denselben Mengenverhältnissen wie das Anisoat des α-Naphtols dargestellt, ist nicht fl. kr. Das dunkelrotbraune, kleinnadelige Pulver schmilzt amorph auf und unterkühlt zu einer zähen Flüssigkeit, aus der sich nur durch Impfen und leichtes Anheizen die feste Phase bildet. Sm. P. 98° korr.

IX.

Versuche mit Benzolazo-,[12]) p-Anisolazo-, p-Phenetolazo-α-naphtylamin.

Benzolazo- (p-äthoxybenzal-α-naphtylamin)

In äthylalkoholischer Lösung wurden molekulare Mengen von Amin und Aethoxybenzaldehyd etwa 10 Min. lang am Rückflußkühler kondensiert. Nach Erkalten fällt ein kristalliner Niederschlag aus, der aus einem Alkohol-Benzol-Gemisch mehrmals umkristallisiert wurde, wobei mit Tierkohle geklärt wurde. Orangerote, längliche Blättchen. Die Anwendung von 0,50 g Amin ergab nur etwa 0,30 g kr. Produkt. Es ist unlöslich in Alkali und wird von konz. H_2SO_4 und ebenso von heißem Eisessig mit rotvioletter Farbe aufgenommen. In den gewöhnlichen org. Lösungsmitteln ist es von guter Löslichkeit, besonders wirksam ist Benzol und Chloroform.

[12]) Griess, An. 137, 60. Michaelis, Erdmann, B. 28, 2196.

Sm. P. fest — am.: 172,5° korr.

Sm. P. fl. kr. — am.: 90° korr. (elektrisches Heizmikroskop).

Mikroskopie: doppelbrechende, längliche Kristalle, schmelzen amorph auf. Die beim Abkühlen eintretende grieselige, monotrope kristalline Flüssigkeit wird sehr bald von der festen Phase überholt, die dann langsam weiter wächst.

Durch Abschrecken der amorphen Schmelze mit kalter Luft wurde sie zu einem zähen (Nadelprobe) kr. Lack unterkühlt. Wegen der Ueberholung der fl. kr. Phase durch die feste gelingt jedoch der Versuch nur am nicht allzu großen Tropfen. Bei Zimmertemp. bis 22° C bleibt der kr. Lack 2—3 Tage lang erhalten. Die Eindrücke mit der Nadel zeigen Reibungsdoppelbrechung.

Analyse: 0,1250 g Substanz gaben bei $T = 22°$ C, $B = 753$ mm, $V = 12{,}0$ ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3O$: $N = 11{,}08\%$

Gefunden: $N = 11{,}01\%$

p-Phenetolazo- (benzal-α-naphtylamin)

das Isomere des oben beschriebenen Körpers wurde nach derselben Vorschrift dargestellt. 0,60 g p-Phenetolazo-α-naphtylamin + 0,22 g Benzaldehyd ergaben etwa 0,70 g Rohprodukt. Durch Reinigung in einem Alkohol-Benzol-Gemisch entstanden glitzernde, rotbraune, prismatische Tafeln. Auch löslich in Aether, Aceton, Chloroform, in konz. H_2SO_4 und heißem Eisessig mit violetter Farbe. in Alkali unlöslich. Sm. P. 148° korr. (klare Schmelze).

Mikroskopie: doppelbrechende Tafeln, schmelzen amorph auf und geben beim Abkühlen sofort eine monotrope, grieselige fl. kr. Phase, in die so schnell die feste hineinwächst, daß überhaupt nur am kleinen Tropfen die kristalline Flüssigkeit erkennbar ist. Durch Abschrecken der amorphen Schmelze ließ sich infolge des Mangels an genügender Unterkühlung kein kr. Lack herstellen.

Im Schwefelsäure-Bade wurde festgestellt, daß nach Abkühlen der am. Schmelze die fl. kr. Phase bei etwa 138° eintrat. Dagegen wurde am elektrischen Heizmikroskop dieser Punkt schon bei 130° erkannt.

p-Anisolazo- (p-äthoxybenzal--naphtylamin)

In alkoholischer Lösung wurden molekulare Mengen

von Amin (0,55 g) und Aethoxybenzaldehyd (0,30g) etwa 15 Min. lang am Rückflußkühler kondensiert. Nach Erkalten fällt ein krist. Niederschlag aus, (0,75 g) der aus einem Alkohol-Benzol-Gemisch unter Klärung mit Tierkohle umkristallisiert wurde. Leuchtend orangerote, verfilzte Nadeln. Löslich in allen gebräuchlichen org. Solventien. In Alkali unlöslich. Von konz. H_2SO_4 und heißem Eisessig rötlich violett aufgenommen.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 139° korr. (trübe Schmelze).
I. Sm. P. fl. kr. — am. 259° korr. (klare Schmelze).

Mikroskopie: doppelbrechende, feine Nadeln, enantiotrop fl. kr. mit großem Existenzgebiet, kristallisieren beim Abkühlen teilweise in dunklen festen Massen aus. Die Kristallisation wird erst durch Wiederanwärmen vollständig. Der feste Körper schmilzt wieder enantiotrop fl. kr. auf. Durch schnelle Abkühlung der amorphen Schmelze (eiskalte Glasplatte, kalte Luft) unterkühlt er zu einem en. kr. Lack, der spröde ist (Nadelprobe) und etwa einen Tag bestehen bleibt. (Zimmertemp. 17° C.)

Analyse: 0,0972 g Substanz geben bei T = 15,0° C, und B = 752 mm, V = 8,6 ccm N

Berechnet für $C_{26}H_{23}N_3O_2$: N = 10,27%,
Gefunden: N = 10,38%.

Das Isomere dazu ist das

p-Phenetolazo- (anisal-α naphtylamin).

Zur Darstellung wurden 0,60 g Amin und 0,30 g Anisaldehyd angewendet. Die Ausbeute war 85% der Theorie. Aus Alkohol-Benzol-Gemisch resultierten rotbraune, derbe Kristalle, die auch in Aether, Toluol, Aceton und Chloroform löslich sind. Sie werden von konz. H_2SO_4 und heißem Eisessig mit rötlich violetter Farbe aufgenommen und sind in Alkali unlöslich.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 155° korr. (trübe Schmelze).
I. Sm. P. fl. kr. — am. 268° korr. (klare Schmelze).

Mikroskopie: doppelbrechende Kristalle, schmelzen über eine enantiotrop fl. kr. Schlierenphase (Existenzgebiet: 113°) amorph auf und kristallisieren nach Durchgang derselben fl. kr. Schlierenphase in Sphäroliten aus. Schnelle äußere Unterkühlung (eiskalte Glasplatte, Aufblasen von kalter Luft) führt zu einem en. kr. Lack von harter, spröder Beschaffenheit, (es springen und bröckeln

bei Bearbeitung mit der Nadel Teile ab), der im großen Tropfen bei Zimmertemp. von 15—17° C etwa 2 Tage bestehen bleibt.

Analyse: 0,1102 g Substanz gaben bei T = 14,0° C, B = 752 mm, V = 9,7 ccm N.

Berechnet für: $C_{26}H_{23}N_3O_2$: N = 10,27%,

Gefunden: N = 10,36%.

Benzolazo- (anisal-α-naphtylamin) [13])

Bei der mikroskopischen Beobachtung des von Kreiß übernommenen Körpers, Sm. P. fest — am.: 147—149° korr., wurde festgestellt, daß die orangefarbenen, doppelbrechenden Kristalle amorph aufschmelzen und beim Abkühlen eine feingriesselige fl. kr. Phase geben, die als zäher Lack (Nadelprobe) liegen bleibt. Der kristallin feste Zustand wird nur durch Impfen und vorsichtiges Anwärmen erreicht. Der kr. Lack ist bei Zimmertemp. von 15°C von dauernder Haltbarkeit. Durch Eintauchen in ein Kältegemisch (Aether + flüssige Kohlensäure) erleidet der Lack keinerlei Veränderung, abgesehen von zunehmender Härte.

Der Uebergangspunkt fl. kr. — am. wurde im H_2SO_4 Bade bei 109° korr., am elektrischen Heizmikroskop bei 110° gefunden.

Das von mir selbst hergestellte Präparat zeigte jedoch etwas andere Eigenschaften. Es hatte nach mehrmaligen Umkristallisieren (aus Aceton durch Zusatz von heißem Wasser orangefarbene Nadeln) einen Schmelzpunkt von 151° korr. Die doppelbrechenden Kristalle schmelzen amorph auf und geben beim Abkühlen eine fast schlierige fl. kr. Phase, die ohne weitere Behandlung als zäher Lack liegen bleibt. Geringstes Anwärmen bewirkt sofort eine Umwandlung zur festen Phase, die sich entweder direkt aus der kristallinen Flüssigkeit oder nach Durchgang des Uebergangspunktes fl. kr. — am. in dunklen, festen, strahlenförmigen Massen bildet.

Der Uebergangspunkt fl. kr. — am. läßt sich im H_2SO_4 Bade nur abwärts am. — fl. kr. erkennen, da der Körper sonst, durch seine Neigung zur Kristallisation, beim Anwärmen sofort erstarrt. Der Uebergangspunkt ist

[13]) Haberland, Diss. Halle 1924. Kreiss, Diss. Halle 1924. Vorländer, Chem. Krist. der Flüssigkeiten, Leipzig 1924, Tabelle S. 63.

infolgedessen im H_2SO_4 Bade nicht genau definierbar. Die fl. kr. Phase stellt sich zwischen 90—85° ein. Es ist ratsam, die Abkühlung der Schwefelsäure durch kaltes Wasserbad zu beschleunigen und jede Erschütterung zu vermeiden.

Die kristalline Flüssigkeit hält sich 1 -2 Tage bei Zimmertemp. von 20° C.

p-Anisolazo- (benzal-α-naphtylamin)

ist isomer mit dem soeben beschriebenen Körper. Molekulare Mengen von Amin (0,55 g) und Benzaldehyd (0,22 g), in methylalkoholischer Lösung unter Erwärmung kondensiert, ergaben eine Ausbeute von 75% der Theorie. Aus Alkohol-Benzol-Gemisch rote, prismatische Tafeln. Löslich in allen gewöhnlichen org. Agentien. In Alkali unlöslich. Mit konz. H_2SO_4 und heißem Eisessig gibt es violett gefärbte Lösung. Sm. P. fest — am. 141° korr. (klare Schmelze).

Mikroskopie: derbe, doppelbrechende Kristalle, schmelzen amorph auf und geben beim Abkühlen bald eine fein grieselige fl. kr. Phase, die geringe Neigung zum Wiedererstarren zeigt. Auch das Verweilen in Aether-Kohlensäure Kältemischung bewirkte keinen Uebergang der fl. kr. Phase in eine andere. Das sehr zähe, kr. Harz ist von tagelanger Haltbarkeit. (Zimmertemp. 15° C.) Im Schwefelsäure-Bade wurde der Uebergangspunkt fl. kr. — am. bei 90°, am elektrischen Heizmikroskop bei 93° gefunden.

Analyse: 0,1342 g Substanz gaben bei T = 17° C, B = 760 mm, V = 13,6 ccm N.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O$: N = 11,50%.

Gefunden: N = 11,93%.

Benzolazo- (benzal-β-naphtylamin)

In äthylalkoholischer Lösung wurden molekulare Mengen von Amin und Benzaldehyd unter Erwärmung kondensiert. Aus Alkohol und wenig Benzol rötlich gelbe, verfilzte Nadeln vom Sm. P. 117° korr. Im Alkali unlöslich. Sie unterkühlen zu einem amorphen Harz, das nur durch Impfen und Anheizen wieder erstarrt. Flüssig kristalline Eigenschaften fehlen.

p-Anisolazo- (anisal-α-naphtylamin)

In methylalkoholischer Lösung wurden molekulare Mengen (0,55 g) von Amin und Anisaldehyd (ca. 0,30 g) unter Erwärmung kondensiert. Die Ausbeute betrug etwa 75% der Theorie. Aus Benzol rötlich gelbe Nadeln, die auch in Alkohol, Toluol, Aceton und Chloroform löslich sind. Sie werden von Eisessig und konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe aufgenommen und sind in Alkali unlöslich.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 170° korr. (trübe Schmelze).

I. Sm. P. fl. kr. — am. 261° korr. (klare Schmelze).

Mikroskopie: doppelbrechende Nadeln, schmelzen über eine enantiotrop fl. kr. Schlierenphase zur Amorphie auf. Beim Abkühlen kristallisiert nach Durchgang der fl. kr. Phase zuerst eine feste. Beim Anwärmen wird die Kristallisation vollständig, wobei die dunkle, feste Phase in eine hellere, blättchenförmige übergeht, die höher schmilzt als die dunkle. Durch Abschrecken der amorphen Schmelze auf eiskalter Glasplatte tritt Unterkühlung zu einem harten (bei Bearbeitung mit der Nadel bröckeln Teile ab) kr. Lack ein. Doch schon nach einer Stunde waren deutliche Anzeichen der festen Phase vorhanden, bis zum nächsten Tage war der ganze Tropfen kristallin fest geworden.

Analyse: 0,1314 g Substanz gaben bei T = 13,0° C, B = 741 mm, V = 12,0 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3O_2$: N = 10,63%,

Gefunden: N = 10,63%.

Benzolazo- (o-chlorbenzal-α-naphtylamin)

Das Produkt der üblichen Kondensationsmethode wurde aus Alkohol-Benzol-Gemisch umkristallisiert. Orangerote, feine Nadeln. Sm. P. 149° korr. In Alkali unlöslich.

Ohne fl. kr. Beschaffenheit. Die amorphe Schmelze unterkühlt zu einem amorphen Lack, der nur durch Anwärmen wieder kristallisiert.

p-Anisolazo- (o-chlorbenzal-α-naphtylamin)

Das Produkt der üblichen Kondensationsmethode wurde in Benzol gereinigt. Feine, gelbe Nadeln. Sm. P. 178,5° korr. Alkali unlöslich.

Mikroskopie: doppelbrechende Nadeln, schmelzen amorph auf und erstarren zu einer kompakten Masse.

Art und Weise der Darstellung verläuft fortlaufend wie die der vorangegangenen Beispiele. Dazu ist das Verhalten zu Alkali, konz. H_2SO_4, heißem Eisessig und den gebräuchlichen organischen Solventien mit geringen Abweichungen ebenfalls analog den schon beschriebenen α-Naphtylamin-Abkömmlingen.

p-Phenetolazo- (o-chlorbenzal-α-naphtylamin)

Aus Alkohol-Benzol-Gemisch bräunlich-gelbe, verfilzte Nadeln, Ausbeute nahezu quantitativ.

Sm. P. fest — am. 164° korr. (klare Schmelze).

Mikroskopie: die Nadeln sind doppelbrechend und schmelzen amorph auf. Ueber die amorphe Schmelze geht nach längerem Unterkühlen ein dunkler Schleier hin, der beim Erwärmen wieder verschwindet, offenbar eine sehr feine grieselige, monotrope, fl. kr. Phase. Doppelbrechung ist fast kaum zu erkennen. Beim Anwärmen über den Uebergangspunkt fl. kr. - - am. kristallisiert der Tropfen in Sphärolithen.

Die Dauer des harten, spröden kr. Lackes (er zerspringt bei Bearbeitung mit der Nadel, die eingedrückten Stellen, die Spuren der Nadel, zeigen Doppelbrechung) beträgt etwa 12 Std. bei 15—17° C. Der Uebergangspunkt fl. kr. — am. wurde im H_2SO_4-Bade bei 48°, durch elektrisches Heizmikroskop bei 50° erkannt.

Analyse: 0,3895 g Substanz gaben nach Baubigny-Chavanne 0,1372 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{25}H_{20}N_3OCl$: Cl = 8,59%
Gefunden: Cl = 8,71%

Benzolazo- (p-dimethylamidobenzal-a-naphtylamin)

Aus Benzol mit Hilfe von Tierkohle in dunkelroten Prismen vom Sm. P. 127° korr. In Alkali unlöslich. Außer Unterkühlung zu einem amorphen Harz, das nur durch Impfen und Anwärmen allmählich erstarrt keine besonderen Merkmale.

p-Anisolazo-(p-dimethylamidobenzal-a-naphtylamin)

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 0,55 g Amin und 30 Min. langer Kondensationsdauer 0,50 g = 61% der Theorie. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methyl-

alkohol-Benzol-Gemisch und Klärung mit Tierkohle erhielt ich rubinrote, glitzernde Täfelchen.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 197° korr. (trübe Schmelze)
I. Sm. P. fl. kr. — am. 244° korr. (klare Schmelze)

Mikroskopie: Derbe, doppelbrechende Kristalle schmelzen über eine enantiotrop fl. kr. Schlierenphase von mäßig großem Existenzgebiet zur Amorphie auf. Beim Abkühlen erfolgt eine zweite monotrope, grieselige, fl. kr. Phase. Die Masse unterkühlt zu einem zähen, kr. Lack und kommt bei wiederholtem Anwärmen gelegentlich zur Kristallisation.

Der kr. Lack ist auch nach einem Tag noch unverändert geblieben. Nach drei Tagen ist jedoch in großen und kleinen Tropfen die feste Phase eingetreten. Beobachtungen bei Zimmertemp. von 15—17° C.

Analyse: 0,1144 g Substanz gaben bei T = 15,0° C, B = 746 mm, V = 13,6 ccm N.

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4O$: N = 13,72%
Gefunden: N = 13,83%

Um

p-Phenetolazo-(p-dimethylamidobenzal-a-naphtylamin)

zu erhalten, genügte die übliche Kondensationsmethode nicht. Von allen Versuchen führte nur die Erwärmung eines innigen Gemisches von Amin und Aldehyd im H_2SO_4-Bade bis zu 150°, so daß eine Schmelze eintrat, zum Ziel. Es entstanden dunkelrotbraune Kristalle, die sich ziemlich schwer in Alkohol lösten und aus einem Alkohol-Toluol-Gemisch umkristallisiert wurden.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 222° korr. (trübe Schmelze)
I. Sm. P. fl. kr. — am. 238—239° korr. (klare Schmelze)

Mikroskopie: doppelbrechende, prismatische Kristalle, schmelzen über eine enantiotrop flüssig kr. Schlierenphase amorph auf. Beim Abkühlen wird die kristalline Flüssigkeit nach kurzer Unterkühlung von einer dunklen festen Phase verzehrt.

Beim Abschrecken auf eiskalter Glasplatte entsteht ein en. kr. Lack, der sich zerbröckeln läßt, obwohl er auch etwas zähe ist. Bei Zimmertemp. von 20° C hält sich der kr. Lack ungefähr einen Tag.

Benzolazo-(m-methylbenzal-a-naphtylamin)

Aus methylalkohol-benzolischer Lösung in roten, kräftigen Tafeln, Sm. P. 148° korr., kristallisierend. In Alkali unlöslich.

Die amorphe Schmelze unterkühlt zu einem zähen amorphen Lack, der durch Impfen und Anheizen langsam wieder kristallisiert.

p-Anisolazo-(m-methylbenzal-a-naphtylamin)

Bei Anwendung von 0,55 g Amin und 0,25 g m-Toluylaldehyd betrug die Ausbeute wegen Harzbildung nur 45% der Theorie. Durch Lösen in Aceton und Hinzufügen von heißem Wasser bis zur Trübung scheiden sich ziegelrote Kristalle aus.

Sm. P. fest — am. 116° korr.

Mikroskopie: doppelbrechende Kristalltrümmer, schmelzen amorph auf und unterkühlen zu einem monotropen kr. Lack von zäher Konsistenz. Nur durch Impfen und Anwärmen bildet sich allmählich der kristallin feste Zustand.

Der kr. Lack ist wochenlang beständig bei 15—17° C. Noch nach Wochen läßt er sich mit der Nadel ausstreichen, und klebt etwas an ihr. Reibungsdoppelbrechung.

Der Uebergangspunkt fl. kr. — am. liegt bei 82° (H_2SO_4-Bad) oder bei 84° (elektr. Heizmikroskop)

Analyse: 0,1281 g Substanz gaben bei T = 17,0° C, B = 754 mm, V = 12,2 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3O$: N = 11,08%

Gefunden: N = 11,12%

p-Phenetolazo-(m-methylbenzal-a-naphtylamin)

Auch hier war die Ausbeute durch Verharzung sehr beeinträchtigt. Sie betrug bei Anwendung von 0,60 g Amin nur etwa 0,40 g Derivat. Aus Aceton (Tierkohle) kristallisieren braune Blättchen.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 121° korr. (trübe Schmelze)

I. Sm. P. fl. kr. — am. 124° korr. (klare Schmelze)

Mikroskopie: kleine, doppelbrechende Kristalle, enantiotrop fl. kr. Schlierenphase von kurzem Existenzgebiet. Sie unterkühlt stark, fängt aber nach etwa 5 Min. zu kristallisieren an. Diese Bildung der festen Phase wird

beschleunigt durch leises Anwärmen. Das kr. Harz ist also nur von ganz kurzer Dauer.

Analyse: 0,1060 g Substanz gaben bei T = 15,0° C, B = 754 mm, V = 10,2 ccm N.

Berechnet für $C_{26}H_{23}N_3O$: N = 10,69%
Gefunden: N = 10,87%

Benzolazo- (p-methylbenzal-a-naphtylamin)

Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol-Benzol-Gemisch rote, kräftige Prismen. Sm. P. 158° korr.

Nicht fl. kr., die amorphe Schmelze unterkühlt zu einem Lack, der beim Anwärmen kristallisiert.

p-Anisolazo-(p-methylbenzal-a-naphtylamin)

0,55 g Amin und 0,25 g p-Toluylaldehyd ergaben 0,62 g = 65% der Theorie. Es kristallisieren aus Methylalkohol-Benzol-Gemisch dunkelrote Nadeln.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 128° korr. (trübe Schmelze)
I. Sm. P. fl .kr. — am. 198° korr. (klare Schmelze)

Mikroskopie: doppelbrechende Kristalle, enantiotrop fl. kr. Schlierenphase von mäßig großem Existenzgebiet. Sie unterkühlt zu einem sehr zähen Lack, der bei längerem, leisen Anwärmen in dunklen Sphärolithen auskristallisiert.

Nach einem Tag (Zimmertemp. 15—17° C) zeigen sich in dem kr. Lack die ersten Kristalle der festen Phase, die sich nach drei Tagen über den ganzen Tropfen ausgebreitet haben.

Analyse: 0,1086 g Substanz gaben bei T = 18,0° C, B = 753 mm, V = 10,4 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3O$: N = 11,08%
Gefunden: N = 11,13%

p-Phenetolazo- (p-methylbenzal-a-naphtylamin)

Bei Anwendung von 0,60 g Amin und 0,25 g p-Toluylaldehyd erhielt ich ca. 0,60 g Kondensationsprodukt. Es wurde zur Reinigung in Aceton gelöst und kristallisierte in dunkelroten, kräftigen Nadeln. In Aethyl- und Methylalkohol ist es ziemlich schwer löslich.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 151° korr. (trübe Schmelze)
I. Sm. P. fl. kr. — am. 215° korr. (klare Schmelze)

Mikroskopie: doppelbrechende Nadeln, enantiotrop fl. kr. Schlierenphase von mäßig großem Existenzgebiet. Beim Eintreten der festen Phase, was sehr schnell verläuft, bleibt daneben noch flüssig kristalline bestehen, die erst durch Anwärmen vollständig erstarrt.

Die amorphe Schmelze läßt sich durch Abschrecken auf eiskalter Glasplatte zu einem kr. Lack von zäher Beschaffenheit unterkühlen, der bei Zimmertemp. von 17° C etwa 2 Std. lang erhalten bleibt.

Analyse: 0,1210 g Substanz gaben bei T = 16,0° C, B = 746 mm, V = 11,0 ccm N.

Berechnet für $C_{26}H_{23}N_3O$: N = 10,69%
Gefunden: N = 10,54%

Benzolazo-(m-nitrobenzal-a-naphtylamin)

Durch Umkristallisieren aus Alkohol-Benzol-Gemisch (Tierkohle) orangerote Stäbchen vom Sm. P. 139° korr.

Die optische Untersuchung brachte, abgesehen von einer Unterkühlung der amorphen Schmelze zu einem am. Harz, das nur mühsam wieder zur Erstarrung zu bringen ist; nichts von Bedeutung.

p-Anisolazo-(m-nitrobenzal-α-naphtylamin)

0,55 g Amin und 0,30 g m-Nitrobenzaldehyd ergaben eine Ausbeute von 45% der Theorie. Der Körper kristallisiert aus einem Methylalkohol-Benzol-Gemisch (Tierkohle) in dunkelroten, kräftigen Nadeln.

Sm. P. fest — am. 158° korr. (klare Schmelze).

Mikroskopie: doppelbrechende, breite Nadeln, schmelzen amorph auf und geben nach kurzer Unterkühlung eine fein grieselige fl. kr. Phase, die nicht fest erstarrt, sondern als harter, fast spröder Lack liegen bleibt. Bei Bearbeitung mit der Nadel brökeln Teile ab, und die beim Durchstreichen gezogenen Bahnen zeigen Reibungsdoppelbrechung. Der kristallin feste Zustand ist nur durch Impfen aus der amorphen Schmelze zu erhalten.

Bei Zimmertemp. von 16° C bleibt der kr. Lack als Phase unverändert bestehen. Die Sprödigkeit nimmt mit der Zeit noch etwas zu. Der Uebergangspunkt fl. kr. — am. trat beim Erwärmen im Capillarröhrchen bei 91°, unter dem elektrischen Heizmikroskop bei 92,5° ein.

Analyse: 0,1440 g Substanz gaben bei T = 16,0° C, B = 753 mm, V = 17,0 ccm N.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4O_3$: N = 13,66%
Gefunden: N = 13,82%

p-Phenetolazo-(m-nitrobenzal-a-naphtylamin)

Die Kondensation von 0,60 g Amin mit 0,30 g Aldehyd führte zu 0,45 g Benzalverbindung, die aus einem Alkohol-Benzol-Gemisch umkristallisiert wurde. Rote Nadeln vom Sm. P. 154° korr.

Mikroskopie: doppelbrechende Nadeln, schmelzen amorph auf und unterkühlen zu einem monotrop kr., fein grieseligen Lack von fast ebenso spröder Beschaffenheit wie der Lack des p-Anisolazo-(m-nitrobenzal-α-naphtylamins). Man kann ebenso Teile absplittern und die Eindrücke mit der Nadel zeigen auch Reibungsdoppelbrechung. Durch leichtes Anwärmen dicht über dem Uebergangspunkt fl. kr. — am. kristallisiert aus der amorphen Schmelze die feste Phase in dunklen Sphäroliten. Aus der fl. kr. Phase bildet sich die feste nicht.

Der kr. Lack ist von bleibender Haltbarkeit bei Zimmertemp. von 16° C. Der Uebergangspunkt fl. kr. — am. wurde bei gewöhnlicher Methode zur Sm. P. Bestimmung und unter dem elektr. Heizmikroskop bei 83° gefunden.

Analyse: 0,1405 g Substanz gaben bei T = 17,0° C, B = 764 mm, V = 16,0 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{20}N_4O_3$: N = 13,21%
Gefunden: N = 13,48%

Benzolazo- (p-isopropylbenzal-a-naphtylamin)

Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Alkohol in prismatischen, orangeroten Tafeln. Sm. P. 95° korr.

Sie sind doppelbrechend, schmelzen amorph auf und unterkühlen zu einem amorphen Harz, das nur durch Impfen und langsames Anwärmen wieder erstarrt.

p-Anisolazo-(p-isopropylbenzal-a-naphtylamin)

Aus 0,55 g Amin und 0,35 g Cuminol erhielt ich ca. 0,50 g des neuen Körpers. Er wurde in einem Alkohol-Benzol-Gemisch mit Hilfe von Tierkohle gereinigt und

kristallisiert in orangeroten Nadeln. Die Löslichkeit in Alkohol ist nur gering.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 142° korr. (trübe Schmelze)
I. Sm. P. fl. kr. — am. 161° korr. (klare Schmelze)

Mikroskopie: doppelbrechende, unregelmäßige Kristalle, en. fl. kr. mit kleinem Existenzgebiet. Die fl. kr. Schlierenphase unterkühlt zu einem harten, aber auch noch etwas zähen Lack, und die durch Aufschmelzen des Lackes entstehende feste Phase schmilzt wieder en. fl. kr. auf.

Nach 24 Std. ist der kr. Lack noch unverändert. Innerhalb einiger Tage sind dann die großen Tropfen allmählich in die feste Form übergegangen, während die kleinen Tropfen noch wochenlang fl. kr. bestehen bleiben. Beobachtungen bei Zimmertemp. von 17° C.

Analyse: 0,1362 g Substanz gaben bei T = 19,0° C, B = 750 mm, V = 12,0 ccm N.

Berechnet für $C_{27}H_{25}N_3O$: N = 10,31%
Gefunden: N = 10,16%

p-Phenetolazo-(p-isopropylbenzal-a-naphtylamin)

Bei Anwendung von 0,60 g Amin und 0,35 g Cuminol war die Ausbeute etwa 50% der Theorie. Die Substanz ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Aus Aceton-Benzol-Gemisch, unter Klärung mit Tierkohle, entstanden ziegelrote, kräftige Prismen.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 161° korr. (trübe Schmelze)
I. Sm. P. fl. kr. — am. 169° korr. (klare Schmelze)

Mikroskopie: derbe, doppelbrechende Kristalle, enantiotrop fl. kr. mit sehr kurzem Existenzgebiet. (Schlierenphase) Unterkühlt zu einem Lack, sehr zäher Konsistenz, der beim Anwärmen erstarrt und dann wieder en. fl. kr. aufschmilzt.

Bei Zimmertemp. von 16—17° C bleibt der kr. Lack einige Tage bestehen.

Analyse: 0,1780 g Substanz gaben bei T = 18,0° C, B = 746 mm, V = 15,2 ccm N.

Berechnet für $C_{28}H_{27}N_3O_1$: N = 9,98%
Gefunden: N = 9,83%

Die Verbindung des *Homosalicylaldehyds* mit *p-Anisolazo-a-naphtylamin* (Sm. P. 130°) und die mit *p-Phenetolazo-a-naphtylamin* (Sm. P 138°) zeigen bei der mikrosko-

pischen Untersuchung nur unterkühlte am. Vacke, die nicht wieder zur Erstarrung zu bringen sind.

Die Produkte der Kondensationen mit *m-Oxybenzaldehyd* sind ebenfalls nicht fl. kr. Art.

Benzolazo-(m-oxybenzal-a-naphtylamin) schmilzt unter Zersetzung bei 127° korr.

p-Phenetolazo-(m-oxybenzal-a-naphtylamin) mit dem Sm. P. 160° korr. unterkühlt zu einem Lack, der beim Anwärmen wieder kristallisiert.

X.

Versuche mit p-Phenetolazo-guajakol[14])+Anisoylchlorid.

Der Versuch wurde zuerst nach der Vorschrift von Schotten-Baumann angesetzt. Es bildete sich rund 0,50 g Anisoat bei Anwendung von 0,55 g p-Phenetolazo-guajakol, was einer Ausbeute von 61% entspricht. Bis zu 80% erhöht war die Ausbeute bei einem Versuch, der so ausgeführt wurde, daß in einer Reibschale p-Phenetolazo-guajakol mit Anissäurechlorid bis zum Reaktionsende kräftig durcheinander gerührt wurde. Das Produkt wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Das Anisoat ist unlöslich in Alkali und färbt sich mit konz. H_2SO_4 kirschrot. Von Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig wird es ohne Schwierigkeit aufgenommen und kommt aus einem Aceton-Benzol-Gemisch in hellgelben Blättchen heraus.

Diese Blättchen sind doppelbrechend und zeigen eine en. fl. kr. Schlierenphase von mäßig großem Existenzgebiet. Die fl. kr. Phase unterkühlt zu einem fast etwas schmierigen, zähen Lack, den man mit der Nadel ausziehen kann. Die Nadelspuren zeigen Reibungsdoppelbrechung. Durch leichtes Anwärmen kristallisiert aus der fl. kr. Phase sofort die feste in Sphärolithen.

Bei Zimmertemp. von 16—17° C ist der kr. Lack nach 24 Stdt. im kleinen und im großen Tropfen noch unverändert. Innerhalb der nächsten zwei Tage wächst jedoch

[14]) Wolferts, loc. cit., Jakobsen, F. Meyer, Ber. 29, 2685 (Benzolazo-guajakol).

die feste Phase von innen nach außen über den ganzen Tropfen.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 174,5° korr. (trübe Schmelze)-
I. Sm. P. fl. kr. — am. 212° korr. (klare Schmelze)

Analyse: 0,1254 g Substanz gaben bei T = 16,0° C, B = 747 mm, V = 7,3 ccm N.

Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_5$: N = 6,90%
Gefunden: N = 6,76%

p-Phenetolazo-guajakol + Carboäthxy-p-oxybenzoylchlorid

Darstellung in Pyridin-Benzol-Lösung. Aus Alkohol gelbe Kristalltrümmer, die doppelbrechend sind, enantiotrop fl. kr. aufschmelzen und sich bei weiterem Erhitzen zersetzen. Die kristalline Flüssigkeit ist ein Lack von zäher schmieriger Beschaffenheit, und es dauert ca. 12 Std. ehe Umwandlung zur festen Phase eintritt. (22° Zimmertemp.)

II. Sm. P. fest - fl. kr. 128—130° korr. (trübe Schmelze) ab 125° sinternd.

I. Sm. P. fl. kr. — am. von 130° ab Zersetzung.

p-Phenetolazo-guajakol + Carbobutoxy-p-oxybenzoylchlorid

Darstellung in Pyridin-Benzol-Lösung. Durch Lösen in Aceton und Hinzufügen von heißem Wasser kommt der Körper als gelbes Pulver heraus, dessen schwache Doppelbrechung durch Ausstreichen mit einem Messer stärker hervortritt. Es schmilzt enantiotrop fl. kr. auf und zersetzt sich bevor Amorphie eintritt. Wird Erhitzung bis zur Zersetzung vermieden, bleibt die fl. kr. Phase als ziemlich weicher, etwas zäher Lack liegen, in dem man nach vollständiger Auskühlung noch Fäden mit der Nadel ziehen kann. Trotz Impfen und Anheizen stellt sich die feste Phase nicht wieder ein. Der kr. Lack bleibt erhalten. (22° Zimmertemp.)

II. Sm. P. fest - fl. kr. 117° korr. (trübe Schmelze)
I. Sm. P. fl. kr. — am. Zersetzung ab 117°.

XI.

Versuche mit a) p-Phenetolazo mono und disazo-resorcin.[15])

Auf Grund der Beobachtungen von Kostanecki[16]), daß sich sofort die Disazoverbindung bildet, sobald sich Diazoniumsalz im Ueberschuß gegenüber dem Resorcin befindet, wurde *p-Phenetol-monoazo-resorcin* so dargestellt, daß zur Lösung von 1 Mol diazotiertem p-Phenetidin zuerst 1 Mol Resorcin hinzugefügt, dieses Gemisch in verdünnte, überschüssige Natronlauge langsam unter Rühren eingetragen und danach mit verdünnter Essigsäure ausgefüllt wurde.

Nach Schotten-Baumann wurde dieses Produkt *anisoyliert,* wobei 0,40 g angewendet wurde und die Ausbeute gegen 80% betrug. Durch Umkristallisieren aus Benzol, unter Klärung mit Tierkohle, entstanden braungelbe, derbe Kristalle mit dem Sm. P. 188° korr. Das *Di-anisoat* ist unlöslich in Alkali und wird von konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe aufgenommen. In Benzol und Eisessig ist es leicht, in Alkohol und Aceton ziemlich schwer löslich.

Mikroskopie: doppelbrechende, kurze Nadeln schmelzen amorph auf und erstarren kristallin in Nadeln und Blättchen. Die Kristallisation wurde erst durch Anwärmen vollständig, da etwas Neigung zu Unterkühlung daran gehindert hatte.

Das *Di-anisoat* des *sym. p-Phenetoldisazo-resorcins*[17]) ließ sich ebenfalls in guter Ausbeute nach Schotten-Baumann gewinnen. Es ist auch in Alkali unlöslich und gibt mit konz. H_2SO_4 eine violette Lösung. Mit Ausnahme von Alkohol löst es sich leicht in den gebräuchlichen org. Lösungsmitteln. Aus Benzol (Tierkohle) krist. gelbe, doppelbrechende Kristalle, die bei 205° korr. schmelzen, ab 185° sinternd.

Mikroskopie: Beim Abkühlen der amorphen Schmelze erstarren langsam nebeneinander zwei feste

---

[15]) Wolferts, loc. cit.
[16]) Kostanecki, Ber. 21, 3119.
[17]) Wolferts, loc. cit., Kostanecki, Ber. 21, 3117. Kuppelung in stark alkalischer Lösung

Phasen, die eine in feinen Fasern, die andere in eckigen Blättchen. Die Kristallisation wird erst durch Anwärmen vollständig, da etwas Unterkühlung vorhanden ist und schließlich schmelzen die Blättchen vor den Fasern.

Um das *Di-anisoat des asym. p-Phenetoldisazo-resorcins*[18]) zu gewinnen wurde in bekannter Weise Anissäurechlorid zur Pyridin-Benzol-Lösung gegeben und erwärmt. Die Ausbeute war 75% der Theorie. Die Substanz ist unlöslich in Alkali, färbt sich mit konz. H_2SO_4 violett und verhält sich zu Benzol, Aceton, Alkohol und Eisessig wie das Anisoat der sym. Verbindung.

Die aus Benzol erhältlichen, gelben Kristalle schmelzen nach vorangegangener Sinterung bei 198° korr. klar auf und unterkühlen. Nur durch leichtes Anwärmen bildet sich der kristallin feste Zustand vollständig.

b) p-Phenetolazo-resorcin-mono-methyläther.

4,3 g salzsaures p-Phenetidin wurde wie üblich mit 25 ccm n-$NaNO_2$ diazotiert und darauf eiskalt gekuppelt mit 3,1 g Resorcin-mono-methyl-äther, der in 50 ccm 10%iger Sodalösung gelöst war. Beim Kuppeln entsteht in der sodaalkalischen Flüssigkeit ein heller, gelbbrauner Niederschlag, der nach vollendeter Reaktion mit Essigsäure behandelt wurde. Die Ausbeute betrug ca. 5,0 g Rohprodukt.

Die Verbindung ist in Alkali löslich und wird nach Schotten-Baumann mit Anissäurechlorid in das *Anisoat* übergeführt. 0,55 g Ausgangsmaterial ergaben etwa 0,60 g Anisoat. Es wurde in Aceton gelöst, mit Tierkohle geklärt und das Filtrat mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es bildeten sich beim Abkühlen orangegelbe, derbe Kristalle, die doppelbrechend sind und über eine enantiotrop fl. kr. Schlierenphase zur Amorphie aufschmelzen. Die beim Abkühlen wieder eintretende fl. kr. Phase bleibt als Lack liegen, der schon beim Eintritt zähe Konsistenz aufweist (Nadelprobe) und durch leichtes Anwärmen in Sphärolithen auskristallisiert.

Bei Zimmertemp. von 16—17° C bleibt die fl. kr. Phase drei bis vier Tage lang bestehen.

---

[18]) Wolferts, loc. cit., Kostanecki, Ber. 21, 3117. — Kuppelung in schwach alkalischer Lösung, da hier der Fall vorliegt, daß die Azogruppe bei unbesetzter Parastellung in d e Orthostellung eingreift.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 165° korr. (trübe Schmelze)
I. Sm. P. fl. kr. — am. 205° korr. (klare Schmelze)
Analyse: 0,1350 g Substanz gaben bei T = 16,0° C, B = 759 mm, V = 8,0 cm N.
Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_5$: N = 6,89%
Gefunden: N = 6,99%

p-Phenetolazo-resorcin-mono-äthyläther

Auch hier entstand schon beim Kuppeln in der sodaalkalischen Lösung ein braunroter Niederschlag, der nach vollendeter Reaktion mit Essigsäure behandelt wurde, und aus Alkohol nach Zusatz von heißem Wasser in ziegelroten Kristalltrümmern ausfiel.

Sm. P. 158° korr. unter geringer Zersetzung.
Nicht fl. kr.

Das *Anisoat* jedoch ist enantiotrop fl. kr. Die durch Umkristallisieren aus Aceton-Benzol-Gemisch gewonnenen, radial geordneten, orangegelben Nadeln zeigen Doppelbrechung, schmelzen enantiotrop fl. kr. auf und erstarren nach kurzer Unterkühlung in dunklen Sphärolithen.

Durch schnellste, äußere Ueberkühlung (Abschrecken auf eiskalter Glasplatte) der amorphen Schmelze entsteht ein en. kr. Lack, zäher Beschaffenheit, der etwa 1 Std. bei Zimmertemp. von 17° C bestehen bleibt.

II. Sm. P. fest — fl. kr. 154° korr. (trübe Schmelze)
I. Sm. P. fl. kr. — am. 160,5° korr. (klare Schmelze)
Analyse: 0,1236 g Substanz gaben bei T = 16,0° C B = 754 mm, V = 7,2 ccm N.
Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2O_5$: N = 6,67%
Gefunden: N = 6,83%

p-Phenetolazo-resorcin-mono-äthyläther + Carboäthoxy-p-oxybenzoylchlorid

Darstellung in Pyridin-Benzol-Lösung. Aus Alkohol orangefarbene Kristalltrümmer, die doppelbrechend sind, en. fl. kr. aufschmelzen und amorph werden, ohne sich zu zersetzen. Die kristalline Flüssigkeit wird langsam von einer festen Phase verzehrt.

Durch Abschrecken mit kalter Luft entsteht ein Lack, ziemlich weicher, klebriger Beschaffenheit, der sich 6 Std. lang hält. (22° Zimmertemp.)

II. Sm. P. fest — fl. kr. 137—138° korr. (trübe Schmelze) gegen 135° sinternd.
I. Sm. P. fl. kr. — am. 181° korr. (klare Schmelze)

p-Phenetolazo-resorcin-mono-äthyläther + Carbobutoxy-p-oxybenzoylchlorid

Darstellung in Pyridin-Benzol-Lösung. Aus Aceton fällt ein dunkelroter Niederschlag zu Boden, der unter dem Pol. Mikroskop Doppelbrechung und die Struktur einer schlierigen fl. kr. Phase aufweist. Nach tagelangem Stehen im Exsikkator bilden sich in diesem kr. Harz, klebriger, weicher Beschaffenheit, langsam hellrote Kristalle einer festen Phase. Sie schmelzen en. fl. kr. auf und erstarren wieder durch Impfen.

Leicht zugänglich und für Demonstration als krist. Harze geeignet sind besonders:

a) direkt unterkühlbar.

p-Phenetolazo-α-naphthol-anisoat
p-Anisolazo- (benzal-α-naphtylamin)
Benzola- (anisal-α-naphtylamin)
p-Phenetolazo- (o-chlorbenzal-α-naphtylamin)
p-Phenetolazo-guajakol-anisoat
p-Phenetolazo-resorcin-mono-methyläther-anisoat

b) durch Abschrecken unterkühlbar.

p-Phenetolazo-salol-benzoat
p-Anisolazo- (p-äthoxybenzal-α-naphtylamin)
p-Phenetolazo- (anisal-α-naphtylamin)
p-Anisolazo- (anisal-α-naphtylamin)